

51

Int. Cl.:

C 08 f, 27/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1595 194

Aktenzeichen: P 15 95 194.7 (P 38459)

Anmeldetag: 29. Dezember 1965

Offenlegungstag: 9. April 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 30. Dezember 1964

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 422132

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffmischpolymerisaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, Dr.-Ing. W.; Morf, Dr. D.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Wiggill, John Bentley, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 7. 6. 1969

DR.-ING. WALTER ARITZ
DR. DIETER MO
Patentanwälte

8 München 27, Pienzenauerstraße 28
Telefon 4 und 486415
Telegramme: Chemindus München

1595194

29. Dezember 1965

AD-2999

E.I. du Pont de Nemours & Company,
10th and Market Streets, Wilmington 98, Delaware, V.St.A.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffmischpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffmischpolymerisaten, welche Acylhalogenidgruppen enthalten.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffmischpolymerisate herzustellen, welche Acylhalogenidgruppen enthalten, indem man beispielsweise ein Mischpolymerisat von Äthylen und Methacrylsäure in einem Lösungsmittel löst und ein Halogenierungsmittel zugibt (vergl. belgische Patentschrift 643 030).

Die vorliegende Erfindung ergibt ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffmischpolymerisaten, welche Acylhalogenidgruppen enthalten, durch gemeinsames Verkneten eines

- 1 -

009815/1721

BAD ORIGINAL

2

Kohlenwasserstoffmischpolymerisates, das Einheiten enthält, die durch Additionspolymerisation von α, β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren erhalten sind, eines Halogenierungsmittels und, in der bevorzugten Ausführungsform, eines Katalysators vom Amintyp. Das Kneten bringt das Halogenierungsmittel in innigen physikalischen Kontakt mit dem Mischpolymerisat. Der innige physikalische Kontakt führt zu einer chemischen Umsetzung, welche die Säuregruppen des Mischpolymerisates in Acylhalogenidgruppen überführt. Das Polymerisat wird dann von den anderen Reaktionsprodukten abgetrennt.

Die beigelegte Zeichnung zeigt ein Extrudersystem, das sich zur Durchführung des Verfahrens eignet. Die Zeichnung ist eine Seitenansicht, die teilweise im Schnitt dargestellt ist.

Die Kohlenwasserstoffmischpolymerisate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren modifiziert werden können, enthalten Einheiten, die durch Additionspolymerisation von zumindest einem α -Olefin gebildet sind, wobei diese Einheiten die allgemeine Formel $-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$ aufweisen, worin R Wasserstoff oder einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, sowie Einheiten, die durch Additionspolymerisation von zumindest einer α, β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 1 bis 2 Carbonsäuregruppen gebildet sind. Vorzugsweise hat die α, β -Äthylenisch ungesättigte Carbonsäureeinheit 3 bis 8 Kohlenstoffatome. Die

Konzentration der α -Olefineinheit im Polymerisat beträgt mindestens 50 Mol% und ist vorzugsweise grösser als 80 Mol%. Die Konzentration der α, β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheit im Mischpolymerisat beträgt 0,2 Mol% bis 25 Mol%, vorzugsweise 1 bis 10 %. Zu speziellen α -Olefineinheiten, die in den Mischpolymerisaten brauchbar sind, gehören die folgenden: Äthylen, Propylen, Buten-(1), Styrol, Penten-(1), Hexen-(1), Hepten-(1), 3-Methylbuten-(1) und 4-Methylpenten-(1). Zu speziellen α, β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheiten, die in den Mischpolymerisaten brauchbar sind, gehören die folgenden: Acrylsäure, Methacrylsäure, Äthacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Monoester von Dicarbonsäuren, wie Äthylhydrogenfumarat, und Maleinsäureanhydrid. Maleinsäureanhydrid und andere α, β -Äthylenisch ungesättigte Anhydride sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als Säuren zu betrachten.

Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Mischpolymerisate zur Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren ist die direkte Mischpolymerisation. Diese kann erzielt werden, indem man die Monomeren in eine Polymerisationsumgebung, die bei hohen Drucken, 50 bis 3000 at und bei erhöhten Temperaturen, 150 bis 300°C, gehalten wird, zusammen mit einem über freie Radikale wirkenden Polymerisationskatalysator einführt. Ein inertes Lösungsmittel, wie Wasser oder Benzol, kann in der Polymerisationsumgebung verwendet werden. Die regellose Verteilung von Carbonsäuregruppen in den gesamten Polymermolekülen wird am besten

durch direkte Mischpolymerisation erhalten. Besondere Arbeitsweisen zur Herstellung der Mischpolymerisate sind bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die Mischpolymerisate können auch durch Pfropfen einer α, β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäure auf eine Polyolefingrundlage, oder durch Umwandlung eines Mischpolymerisates eines Polyolefins und eines Derivates von Carbonsäure in die freie Säure erhalten werden.

Das Molekulargewicht wird zweckmässigerweise durch den Schmelzindex definiert, ein Maß der Viskosität, das ausführlich in ASTM-D-1238-57T beschrieben ist. Der Schmelzindex, der in der vorliegenden Erfindung bevorzugten Mischpolymerisate liegt im Bereich von 0,1 bis 1000 g/10 Minuten.

Das saure Mischpolymerisat muss kein Zweikomponentenpolymerisat sein. Obwohl der Olefingehalt des Mischpolymerisats mindestens 50 Mol% betragen sollte, kann mehr als ein Olefin verwendet werden, um die Kohlenwasserstoffnatur des Mischpolymerisates zu liefern, und es kann auch mehr als eine α, β -Äthylenisch ungesättigte Carbonsäure verwendet werden. Ausserdem kann irgendein drittes mischpolymerisierbares Monomeres in Kombination mit dem Olefin und dem Carbonsäurecomonomeren verwendet werden. Bevorzugte Termonomere sind Vinylester und Acrylate, d.h. Alkylacrylate und -methacrylate mit bis zu 8 Kohlenstoff-

- 4 -
009815/1721

BAD ORIGINAL

atomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylmethacrylat und Äthylacrylat. Der Umfang der Grundmischpolymerisate, die sich zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eignen, wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Äthylen/Acrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Methacrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Itaconsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Methylhydrogenmaleinat-Mischpolymerisate, Äthylen/Maleinsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Acrylsäure/Methylmethacrylat-Mischpolymerisate, Äthylen/Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Mischpolymerisate, Äthylen/Itaconsäure/Methylmethacrylat-Mischpolymerisate, Äthylen/Methylhydrogenmaleinat/Äthylacrylat-Mischpolymerisate, Äthylen/Methacrylsäure/Vinylacetat-Mischpolymerisate, Äthylen/Acrylsäure/Vinylalkohol-Mischpolymerisate, Äthylen/Propylen/Acrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Styrol/Acrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Methacrylsäure/Acrylnitril-Mischpolymerisate, Äthylen/Fumarsäure/Vinylmethylether-Mischpolymerisate, Äthylen/Vinylchlorid/Acrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Vinylidenchlorid/Acrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Vinylfluorid/Methacrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Chlortrifluoräthylen/Methacrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen/Methacrylsäure/Acrylsäure-Mischpolymerisate und Äthylen/Methacrylsäure/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate.

Da es oft erwünscht ist, die minimale Menge an Energie anzuwenden, um das Kneten durchzuführen, muss die Temperatur des zu behandelnden Polymeren auf zumindest seinen Erweichungspunkt

00981571721

erhöht und so die Viskosität des Polymeren herabgesetzt werden, oder geeignete Mengen an weichmachendem Lösungsmittel müssen zugegeben werden, um die Viskosität des Polymeren zu verringern. Zu speziellen Lösungsmitteln, die sich für diesen Zweck als brauchbar erwiesen haben, gehören Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen, Benzol, Cyclohexan, Toluol, Methylenchlorid und Trichloräthylen. Die Menge an Lösungsmittel, die zugegeben werden kann, hängt von der Temperatur ab, bei welcher das Polymere umgesetzt werden soll, sowie von den besonderen umzusetzenden Polymeren.

Die Knetstufe kann in einem Extruder oder einem Banburymischer oder unter Verwendung eines Walzenmischers durchgeführt werden. Die Knetwirkung dieser Arten von Vorrichtungen umfasst eine mechanische Einwirkung vom Misch-, Scherungs-, Mastifizierungs- und Mahlungstyp. Auch irgendeine andere Vorrichtung, welche eine solche Knetwirkung ergibt, kann verwendet werden.

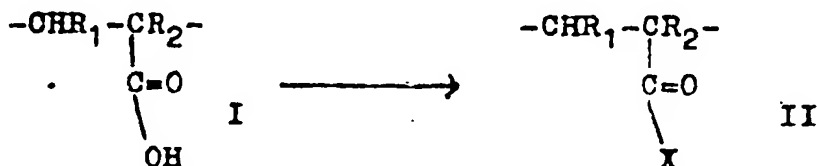
Zu besonderen Halogenierungsmitteln, die im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, gehören Carbonylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosphorpentabromid, Phosphortribromid und Perchlorylfluorid. Da es gewöhnlich erwünscht ist, praktisch die gesamten Säuregruppen im Mischpolymerisat in Acylhalogenidgruppen zu überführen, sollte die Menge an in das Mischpolymerisat eingeknetetem Halogenierungsmittel mindestens ausrei-

ohen, um stöchiometrisch mit den Säuregruppen des Mischpolymerisates zu reagieren. Es wird jedoch kein Vorteil erzielt, wenn man mehr als 200 % der stöchiometrischen Menge einbringt.

Zu speziellen Katalysatoren vom Amintyp, die zu den Beschickungsmaterialien zugegeben werden können, gehören alle tertiären Amine, und insbesondere Pyridin, Triäthylamin und Trimethylamin und Amide, wie Dimethylformamid. Die Menge an zugesetzten Katalysator ist nicht kritisch, doch sind Mengen bis zu 0,5 Gew.% der Beschickungsmaterialien günstig. Die Verwendung von Aminkatalysatoren erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, doch ist bei Verwendung von PCl_5 als Halogenierungsmittel die Geschwindigkeit schon hoch.

Der Druck, welchem die Materialien während der Knetstufe unterworfen werden, schwankt weitgehend in Abhängigkeit von der Art der für die Verarbeitung verwendeten Apparatur und der Viskosität des Mischpolymerisates, wenn es geknetet wird. (Die Viskosität des Polymerisates hängt von vielen Variablen ab, einschliesslich der Temperatur des Polymerisates, dem Vorliegen oder der Abwesenheit eines plastifizierenden Lösungsmittels, dem Molekulargewicht des Mischpolymerisates, dem Vorliegen von Reaktionsnebenprodukten und der chemischen Zusammensetzung des Mischpolymerisates). Der Druck kann von Atmosphärendruck bis etwa 350 kg/cm^2 schwanken.

Nachdem das Mischpolymerisat und das Halogenierungsmittel gründlich miteinander verknetet sind und die Halogenierungsreaktion praktisch beendet ist, wird die Reaktionsmasse vorzugsweise zur Abtrennung des Polymerisates behandelt. Die Abtrennung wird am leichtesten bewirkt, indem man das Harz durch eine oder mehrere Behandlungen bei vermindertem Druck führt. Wenn die Knetstufe bei hohem Druck und hoher Temperatur erfolgt ist, kann die Behandlung bei vermindertem Druck eine solche bei Atmosphärendruck oder selbst grösserem Druck sein, vorzugsweise wird jedoch die Reaktionsmasse unter einem teilweisen Vakuum durchgeführt, um die Abtrennung zu bewirken. Die Temperatur während der Behandlung bei vermindertem Druck sollte im Bereich von 70 bis 200°C liegen. Vakua von etwa 71 cm Hg sind zufriedenstellend. Die Behandlung bei vermindertem Druck kann bewirkt werden, indem die Reaktionsmasse durch einen Extraktions-Extruder geführt wird, in welchem die Reaktionsmasse durch abwechselnde Zonen von niedrigem Druck und Zonen der Bearbeitung, welche eine Dichtung ergeben, geführt wird. Die nichtpolymeren Bestandteile werden so verdampft und entfernt, und man erhält ein gereinigtes Polymerprodukt. Die α,β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheiten der Formel I sind auf diese Weise in Einheiten der Formel II übergeführt worden:



In diesen Formeln sind R_1 und R_2 entweder Wasserstoff oder Alkylgruppen, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R_1 und R_2 die Zahl 5 nicht übersteigt. und X bedeutet Halogen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Alle Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Unter Verwendung einer Vorrichtung, wie sie in der Zeichnung gezeigt ist, wobei die Schnecke einen Durchmesser von 5 cm hat, wird ein Mischpolymerisat von Äthylen-Vinylacetat-Methacrylsäure mit einem Schmelzindex von 19,8 g/10 Minuten, gemessen gemäss ASTM Methode D-1238-57T, das 23,0 Gew.% Vinylacetat und 4,3 Gew.% Methacrylsäure enthält, in einer Menge von 6,8 kg/Stunde in die Einlassöffnung 1, zusammen mit Phosphorpentachlorid in einer Menge von 1,27 kg/Stunde eingeführt. Die Schnecke mit Böden 10 und Fuss 11 wird mit einer Geschwindigkeit von 28,6 UpM gedreht. Die Materialien gehen durch die Beschickungszone, welche allmählich in einen Pumpabschnitt 3 führt, wobei das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Pumpabschnittes 8,5 beträgt. Die Materialien gelangen zu einem Mischabschnitt 4 mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 13,5. In diesem Mischabschnitt erfolgt der grösste Teil der Acylierungsreaktion. Die Materialien gelangen dann durch die Leitung 9 zum Extraktionsabschnitt 5. Die Schnecke 12 wird mit 51,2 UpM

- 9 -
009815/1721

BAD ORIGINAL

betrieben. Dieser Extraktionsabschnitt hat einen Einlass 6, an welchen ein Vakuum von etwa 69 cm Hg angelegt wird. An diesem Einlass werden HCl und POCl_3 entfernt. Das Material gelangt dann durch den Pumpabschnitt 3' und in einen zweiten Extraktionsabschnitt 5'. An der Extraktionsöffnung 6' werden weiteres HCl und POCl_3 unter Anlegen eines Vakuums von etwa 71 cm Hg entfernt. Das Material geht dann durch den Pumpabschnitt 3" und in den Extraktionsabschnitt 5". Ein Vakuum von etwa 71 cm Hg wird an der Öffnung 6" angelegt, um weiteres HCl und POCl_3 zu entfernen. Dann geht das Material durch den Pumpabschnitt 3''' und tritt durch die Strangpressdüse 7 aus.

Die Produkte werden in den Extruder bei Zimmertemperatur eingeführt und durch mechanisches Bearbeiten und durch Wärmeaustauschmittel (nicht gezeigt) auf etwa 93°C erhitzt, bis sie das Ende der Zone 4 erreichen. Wenn das Polymere die Düse 7 erreicht, befindet es sich bei einer Temperatur von etwa 102°C und ist unter einem Druck von etwa $17,5 \text{ kg/cm}^2$. Das aus der Düse 7 austretende Produkt wird der Infrarotanalyse unterworfen, wobei man feststellt, dass es im wesentlichen zu 100 % in das Acylhalogenid überführt ist.

Beispiel 2

Unter Verwendung der in der Zeichnung gezeigten und ausführlicher in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung wird ein Terpolymerisat von Äthylen-Vinylacetat-Methacrylsäure mit einem Schmelz-

index von 27,2 g/10 Minuten und einem Gehalt an 22,7 Gew.% Vinylacetateinheiten und 7,7 Gew.% Methacrylsäureeinheiten in die Öffnung 1 in einer Menge von 6,35 kg/Stunde eingeführt. Die Schnecke 8 wird mit 22 UpM und die Schnecke 12 mit 45 UpM betrieben. Die Schnecke 12 übt auf das Polymerisat einen Druck von 21 kg/cm² aus. Das Polymere befindet sich bei einer Temperatur von 111°C, wenn es das Ende der Zone 4 erreicht hat. Zwei Flüssigkeitsströme werden in den Anfang der Mischzone 4 durch Injektionsöffnungen (nicht gezeigt) eingespritzt. Ein Strom ist eine Lösung von Thionylchlorid in Methylenchlorid; dieser Strom wird mit solcher Geschwindigkeit eingeführt, dass die Thionylchloridzugabe 0,91 kg/Stunde beträgt (ein etwa 35%iger Überschuss über die stöchiometrische Menge). Der zweite Strom ist eine Lösung von Pyridin in Methylenchlorid, der als Katalysator in einer Menge von 1,3 ccm Pyridin je Stunde zugegeben wird.

Die Reaktionsmasse wird der Extraktion an den Öffnungen 6 bis 6'' unter den gleichen Bedingungen, wie sie in Beispiel 1 durchgeführt wurde, unterzogen mit der Ausnahme, dass die Temperatur 137°C und der Druck an der Düse 7 19,25 kg/cm² betragen. Das Produkt wird durch Infrarot analysiert und zeigt die praktisch vollständige Umwandlung in Äthylen-Vinylacetat-Methacrylylchlorid-Polymerisat.

009815/1721

BAD ORIGINAL

Beispiel 3

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird unter Verwendung der in der Zeichnung dargestellten Apparatur wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Mischpolymerisat Äthylen-Methacrylsäure mit einem Gehalt an 18,3 Gew.% Methacrylsäureeinheiten ist. Das Polymerisat hat einen Schmelzindex von etwa 18 g/10 Minuten. Nachdem das Polymerisat in Äthylen-Methacrylylchlorid überführt ist, wird das Produkt einer weiteren Umsetzung unterworfen, indem es durch eine weitere Vorrichtung, wie sie in der Zeichnung gezeigt ist, die eine Schnecke von 3,81 cm Durchmesser aufweist, geführt wird. 41 Teile 2-(o-Aminophenyl)-benzotriazol je 100 Gewichtsteile Polymerisat werden in die Mischzone eingeführt. Die Schnecken werden mit 30 UpM bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 17,5 kg/cm² betrieben. Ein Vakuum von 62,6 cm Hg wird an jede der Extraktionsöffnungen angelegt. Der Durchsatz beträgt 5,9 kg/Stunde. Das Produkt wird durch Infrarot analysiert und zeigt praktisch vollständige Umwandlung in das Amidprodukt. Das Produkt ist brauchbar als UV-Licht stabiles Polymerisat.

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 kann unter Verwendung von PBr₅ wiederholt werden. Die Temperatur in der Mischzone wird bei 91°C und in der Extraktionszone bei 110°C gehalten.

Die gleiche Arbeitsweise kann mit Erfolg unter Verwendung von POCl₃ als Halogenierungsmittel und Dimethylformamid als Katalysator oder unter Verwendung von Oxalylchlorid als Halogenierungsmittel und Triäthylamin als Katalysator wiederholt werden.

009815/1721

- 12 -

Patentansprüche

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffmischpolymerisaten, die Acylhalogenidgruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch, das a) ein Mischpolymeres mit 1.) α -Olefineinheiten der Formel $\text{-}\underset{\text{R}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-}$, worin R Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und 2.) α , β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheiten mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die α -Olefineinheiten im Mischpolymerisat in einer Menge von mindestens 50 Mol%, bezogen auf den gesamten Molgehalt an Einheiten, die unter Bildung des Mischpolymerisates polymerisiert sind und die α , β -Äthylenisch ungesättigten Carbonsäureeinheiten in dem Mischpolymerisat in einer Menge von 0,1 bis 25 Mol%, bezogen auf die Gesamtmolzahl von Einheiten, die unter Bildung des Mischpolymerisates polymerisiert sind, vorliegen und b) ein Carbonylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Oxalylchlorid, Thionylchlorid, Phosphorpentabromid, Phosphortribromid oder Perchlorylfluorid enthält, einer Knetwirkung unterwirft, um das Halogenierungsmittel in innigen physikalischen Kontakt mit dem Mischpolymerisat zu bringen, und die Knetwirkung fortsetzt, bis mindestens ein Teil der Säuregruppen in die Säurehalogenidgruppen überführt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während der Knetstufe ein inertes Lösungsmittel für das Mischpolymerisat vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Halogenierungsmittel Thionylchlorid verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein tertiäres Amin verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Knetwirkung im Temperaturbereich von 30°C bis 200°C und bei Atmosphärendruck bis 350 kg/cm² erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch durch Zonen der Bearbeitung unter hohem Druck und Zonen der Vakuumextraktion geführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Säurehalogenidmischpolymerisat einer Vakuumbehandlung zur Entfernung von flüchtigem Reaktionsprodukt unterworfen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an im Gemisch vorhandenem Halogenierungsmittel etwas im Überschuss über diejenige ist, die zur stöchiometrischen Umsetzung mit den Säuregruppen des Mischpolymerisats erforderlich ist.

...

16
Leerseite

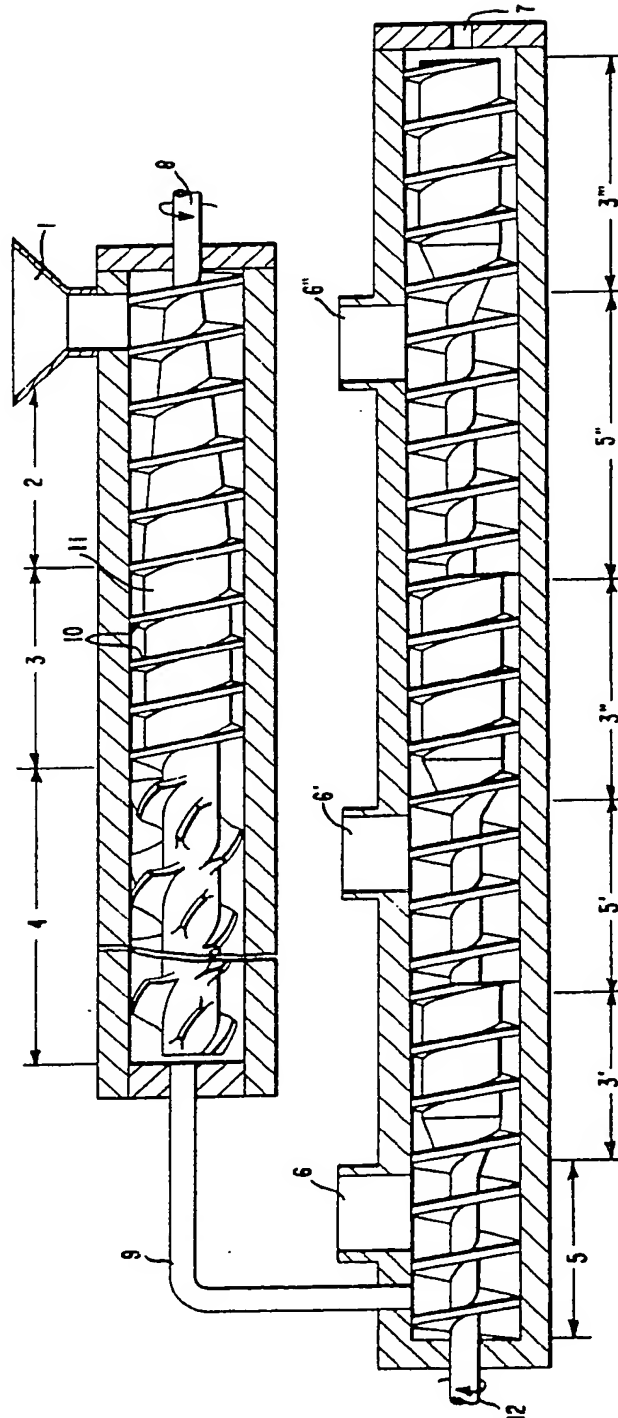
ORIGINAL INSPECTED

(1)

(52)	DT.KL.	(22) AT	(43) OT
39b4	27-02	29.12.65	9.4.1970

1595194

17



009815/1721